

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-056164

(43)Date of publication of application : 22.05.1978

(51)Int.Cl.

B01D 53/34
// B01J 23/10
B01J 23/14
B01J 23/16
B01J 23/38
B01J 23/70
B01J 23/76
C01B 21/02

(21)Application number : 51-131490

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 01.11.1976

(72)Inventor : UCHIDA MITSUO
OKANO TAKESHI
MATSUSHITA KUNICHI
OGURI YASUO
SAITO JUNJI
KANEKO TAKAO

(54) DECOMPOSING METHOD FOR NITROGEN OXIDES BY CATALYTIC REDUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable NOx to be decomposed effectively by reduction even in the coexistence of SOx, by contacting the gas containing NOx with the catalyst obtained by supporting more than one kind of metals of the 1B group, the 5A group, etc. of the periodic table, lanthanoid and Sn with the carrier consisting of calcium silicate as the main component, in the presence of O2 and NH3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—56164

⑫Int. Cl.² 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和53年(1978)5月22日
B 01 D 53/34 // 1 0 7 13(7) A 11 7305—4A
B 01 J 23/10 13(9) G 111 6703—4A 発明の数 1
B 01 J 23/14 13(9) G 112 6703—4A 審査請求 未請求
B 01 J 23/16 13(9) G 113 6703—4A
B 01 J 23/38 14 D 12 6579—41
B 01 J 23/70
B 01 J 23/76
C 01 B 21/02 (全 5 頁)

⑮窒素酸化物の接触還元分解法

横浜市緑区長津田町3016番1号

⑯特 願 昭51—131490
⑰出 願 昭51(1976)11月1日
⑱発 明 者 内田光夫
町田市つくし野一丁目9番7号
岡野毅
町田市能ヶ谷町1463番地2号
松下薫一

⑲発 明 者 小栗康生
東京都世田谷区豪徳寺一丁目56
番4号
⑳出 願 人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5
番2号
㉑代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名
最終頁に続く

明 細 書

- 1 発明の名称
窒素酸化物の接触還元分解法
- 2 特許請求の範囲
(1) 窒素酸化物を含有するガスを酸素及びアンモニアの存在下、200～600℃の温度で触媒と接触させることにより該ガス中の窒素酸化物を還元分解する方法において、珪酸カルシウムを主成分とする担体に周期律表ⅡB族、ⅢA族、ⅣA族、ⅤA族及びⅥ族の金属並びにランタノイド及び錫より成る群から選ばれる少くとも1種を担持してなる触媒を用いることを特徴とする窒素酸化物の接触還元分解法。
- 3 発明の詳細な説明
本発明は窒素酸化物の接触還元分解法に関するものであり、更に詳しくは、ボイラー、内燃機関、コークス炉、焼結炉等から排出される酸化窒素、二酸化窒素等の窒素酸化物(以下、NOxと言う)を含有し、場合によっては硫黄酸

化物(以下、SOxと言う)をも含有するガス中のNOxを接触還元分解する方法に関するものである。

NOxは人体に害を及ぼすものであり、光化学スモッグの原因物質にもなっているため、NOxの除去方法については近年活発に研究が行われており、現在までに種々の方法が知られている。なかでも、アンモニアを還元剤とする還元分解方法は、酸素濃度が高い場合でも極めて選択的にNOxと反応するので有利な方法である。この方法における有効な触媒としては、白金、銅、鉄、クロム、マンガン、バナジウム、タングステン、モリブデン、錫、セリウムなどが挙げられ、これらの金属、酸化物、硫酸塩等を単独に又は混合してアルミナ等の担体に担持させるか又はこれらの化合物をそのまま成形して用いるなどの方法が知られている。

一般に、前記の金属、金属酸化物或は金属硫酸塩をそのまま成形して使用することは、触媒活性及び経済性のいずれの点においても有利な

方法ではなく、通常はアルミナ等の担体に担持して使用される。しかし、燃焼排ガス中には、多くの場合 NO_x とともに SO_x が含有されており、且つ SO_x 除去法として現在最も広く行なわれている湿式脱硫法における脱硫条件は脱硝の際の脱硫条件よりも低いため、脱硝処理を脱硫処理に先立つて行なうことが要求される。この場合は、 SO_x 共存下で NO_x の除去を行なうことになるのであるが、従来使用されている担体は SO_x の作用により変性するものが多く、使用中に徐々に強度が低下したり、活性が低下したりするなど今一つ実用性に乏しい欠点がある。

本発明者らはかかる実情に鑑み、 NO_x 及び SO_x の双方を含有する排ガス中の NO_x をアンモニアにより還元分解するのに有効な触媒について種々検討した結果、触媒担体として珪酸カルシウムを主成分とする担体を使用することにより、 SO_x 共存下においても極めて有効に NO_x をアンモニアによつて還元分解し得ることを見出し本発明を完成したものである。

ら、水和物としてはトバモライト、ゾノトライト及びこれらの混合物、或は OBE(I) 及び OBE(II) が無水物としては Ca_2Si 、 Ca_2Si 及びワラストナイトが好ましく使用される。

これらの珪酸カルシウムの成形体を得る方法としては、例えば、珪酸原料及び石灰質原料を、必要に応じてこれに石棉、ガラス繊維、岩綿等の補強繊維を添加して、水の存在下に混合してスラリーとし、加熱してゲル化させる。次いで圧縮成形、抄造成形或は型枠に注型する等の任意の方法で成形したのちオートクレーブ養生する方法がある。また珪酸原料及び石灰質原料を含む水性スラリーを加圧下に加熱して水熱反応により珪酸カルシウム水和物結晶のスラリーを生成させ、次いで前記したような補強繊維を必要に応じて混入し、成形乾燥する方法によることもできる。また、担体中には主成分である珪酸カルシウムのほかに、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ケイソウ土、チタニア、ジルコニア等が含まれていてもよい。これらの成分を、

即ち、本発明は NO_x を含有するガスを、酸素及びアンモニアの存在下、 $100 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で触媒と接触させることにより該ガス中の NO_x を還元分解する方法において、珪酸カルシウムを主成分とする担体に周期律表 V 族、 VA 族、 VA 族、 VA 族及び VA 族の金属並びにランタノイド及び錳から成る群から選ばれる少くとも1種を担持してなる触媒を用いることを要旨としており、特に該ガス中に SO_x が共存する場合に有利である。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、触媒担体として珪酸カルシウムを主成分とする担体が使用される。珪酸カルシウムには水和物及び無水物があるが、それぞれ更に多くの種類に分れている。その詳細については、例えば H. F. W. Taylor, Chemistry of Cements 167 (1965), 光田武, セラミックス 146~175 (1974) などに記載されている。これらの化合物はいずれも本発明方法において触媒担体として使用し得るが、合成上の観点か

担体成形前に珪酸カルシウムに添加し、しかる後成形しても、担体成形後表面をコーティングしてもよい。

本発明方法においては、触媒担体は、粒状、球状、ペレット状、棒状、板状、パイプ状、ハネカム状など任意の形状で用いることができる。

珪酸カルシウムを主成分とする触媒担体が SO_x が存在する条件下で有利に使用される理由は、珪酸カルシウムの一部は SO_x の作用によりⅡ型無水石膏及び無定形シリカに変化するが、かかる化学的変化にもかかわらず、成形体の形状及び強度が実質的に不変であるという特性によるものである。

本発明方法において、上記担体に担持される触媒成分は周期律表 V 族、 VA 族、 VA 族、 VA 族、 VA 族及び VA 族の金属並びにランタノイド及び錳より成る群から選ばれる少くとも1種であり、特に、銅、錳、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、白金、鉄及びセリウムが好ましい。これらの金属のうち、白金

は金属状態、その他の金属は、通常、酸化物又は硫酸塩の形態で担持して使用される。担持量は、白金の場合、0.01〜2重量%、その他の金属の場合、1〜60重量%とするのが好ましい。

これらの触媒成分の担体への担持は、通常の担持方法によつて行なうことができる。例えば、前記の触媒成分の可溶性塩を少くとも1種含有する水溶液を調製し、該水溶液中に担体を浸漬する方法、該水溶液を担体に吹きつけるスプレー法、或はローラーを用いて該水溶液を担体に塗布する方法などが挙げられる。

触媒成分を担持した担体は、乾燥後、必要に応じて還元処理を行なつたり、適当な温度で焼成し、触媒成分を金属状態或は酸化物に変換して触媒として使用してもよい。

本発明を実施するにあたり、使用されるアンモニアの量は、NOxを N_2 にまで分解する理論量以上であることが好ましく、通常ガス中のNOxに対し0.4モル以上2モル比程度の量が使

用される。

また、本発明で使用する触媒の有効な活性は、0.5容量%以上の酸素の存在下で現われる。酸素の不存在下或は0.5容量%以下の酸素の存在下においても触媒はある程度の活性を示すが、活性発現の程度が低いため実用的ではない。一般的に酸素濃度が高いほど高活性ではあるが、10容量%以上になると濃度増加に伴う活性増大は認められない。

本発明方法を効果的に実施するに適した温度範囲は200℃〜600℃であり、空間速度は500〜100,000 hr⁻¹好ましくは1,000〜60,000 hr⁻¹である。

以上、説明したように本発明方法はNOxを含有しないガス中のNOxを還元分解する場合のみならず、NOx及びCOを共に含有するガス中のNOxを還元分解する際に特に有利に適用することが可能であり、実用範囲が極めて広く工業上非常に有利である。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明

するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、NOx濃度は島津製作所製CLM 201型化学発光式NOxメーターを用いて測定した。

実施例1

珪藻土(SiO_2 ; 89.2%, Al_2O_3 ; 4.1%, Fe_2O_3 ; 1.5%, CaO ; 0.5%, MgO ; 0.5%, 燃焼損失; 3.0%) 45重量部、工業用生石灰 45重量部、アセモイト石綿10重量部及び水1000重量部を混合し、90℃で2時間加熱撹拌を行ない、得られた嵩高のゲル状物質を常法により加圧脱水成形したのちオートクレーブ中で18 kg/cm²、200℃で6時間処理した。得られた成形体を約5×5×5 cmに切断し、80℃で乾燥し、珪酸カルシウム(ゾノトライト)担体(比重0.45、曲げ強度30 kg/cm²)を得た。

この担体20 gを硫酸第2鉄($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) 2 gを含有する水溶液20 ml中に約1

時間浸漬したのち取出し、230℃で5時間乾燥し、硫酸第2鉄担持量3.5重量%の触媒を調製した。

この触媒20 gを内径2.2 mmのバイレツクス(商標)の反応管に充填し、 $80x/1000$ ppm、 $NOx/1000$ ppm、アンモニア1500 ppm、二酸化炭素10容量%、水蒸気12容量%、酸素10容量%及び換り窒素の組成を有するガスを8V/0.000 hr⁻¹で流通させ、各温度におけるNOx分解率を次式によつて求めた。

$$NOx分解率(\%) = \frac{[NOx_{in.}] - [NOx_{ex.}]}{[NOx_{in.}]} \times 100$$

但し、 $[NOx_{in.}]$ … 反応管入口におけるNOx濃度

$[NOx_{ex.}]$ … 反応管出口におけるNOx濃度

結果は表-1に示す。

実施例2

普通ポルトランドセメント(SiO_2 ; 21.7%, Al_2O_3 ; 5.5%, Fe_2O_3 ; 3.1%, CaO ; 64.4%,

MgO : 1.6%, SO₃ : 1.7%, 燃焼損失 : 0.8%) 5g 重量部、実施例1で使用したものと同一組成の珪藻土 2g 重量部、解結したクリンタイル石綿 9g 重量部及び水 1000g 重量部を混合攪拌して均一なスラリーとし、これを 80℃ で 2 時間加熱してゲル化させ、次いで抄造機にてシート状に脱水成形した。これを 10g/㎡ の蒸気圧で約 5 時間蒸熱したのち約 5 × 5 × 5 mm に切断し、80℃ で乾燥して珪酸カルシウム (トバモライト) 担体 (比重 0.9、曲げ強度 90g/㎡) を得た。この担体 20g を使用し、硫酸第 2 鉄の担持率を 1.2 重量% に変更した以外は実施例1と同様に触媒を調製し、実施例1と同様の反応条件で NOx の分解反応を行なった。結果は表-1 に示す。

実施例 2

実施例1で得られた担体 20g を硫酸バナジル (VO₂O₅・3H₂O) 9.5g を含む約 20g の水溶液中に 1 時間浸漬したのち取出し、次いで 200℃ で 5 時間乾燥を行ない硫酸バナジルの担持量

(VO₂O₅・3H₂O) 10.4g を使用し、担持量を 4.8 重量% とした以外は実施例2と同様に実験を行なった。結果は表-1 に示す。

特開 2003-25164(4)

1 重量% の触媒を調製した。

この触媒 20g を使用して実施例1と同様に NOx の分解反応を行ない、表-1 に掲げる結果を得た。

実施例 3

実施例2で得られた担体 20g を使用し、実施例2と同様に硫酸バナジルを担持して担持率 1.2 重量% の触媒を得た。この触媒 20g を使用して実施例1と同様に NOx の分解反応を行なった。結果は表-1 に示す。

実施例 4

実施例1で得られた担体 20g を硫酸銅 (CuSO₄・5H₂O) 11.2g を含む約 20g の水溶液中に 1 時間浸漬したのちとり出し、250℃ で 5 時間乾燥及び焼成を行ない、硫酸銅担持量 4.0 重量% の触媒を調製した。得られた触媒を用いて実施例1と同様に NOx の分解反応を行なったところ、表-1 に示す結果を得た。

実施例 5

硫酸銅の代わりに硫酸クロム (Cr(SO₄)₃・

表-1

実施例	触媒量 (g)	反応温度 (℃)	分解率 (%)
1	8.828	300	50.0
		320	62.8
		350	76.7
		370	83.3
		400	88.9
		430	90.2
2	11.788	300	56.5
		320	67.9
		350	80.4
		370	86.4
		390	90.2
		410	92.5
3	8.828	250	47.8
		280	58.9
		300	63.9
		330	73.3
		400	77.8
		430	78.9
4	11.687	300	44.4
		320	51.7
		350	62.2
		370	67.8
		400	76.7
		430	78.9
5	8.820	250	25
		300	44
		350	62
		400	67
		430	67
		460	67
6	9.624	250	50
		300	62
		350	70
		400	70
		430	70
		460	70

第1頁の続き

⑦発 明 者 斎藤準二

町田市小川二丁目10番2号

同 兼子隆雄

横浜市緑区美しが丘四丁目19番

10